

PCT/JP03/04961

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月26日

出願番号
Application Number:

特願2002-126540

[ST.10/C]:

[JP2002-126540]

出願人
Applicant(s):

株式会社上野製薬応用研究所

RECD 13 JUN 2003

WIPO PCT

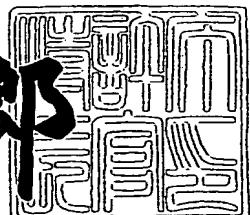
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039416

【書類名】 特許願
【整理番号】 183731
【提出日】 平成14年 4月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/097
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県西宮市南郷町10-27
 【氏名】 上野 隆三
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県宝塚市山本東3-76
 【氏名】 北山 雅也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉南市男里3-15-2
 【氏名】 南 憲次
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県氷上郡山南町北太田50
 【氏名】 若森 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県西宮市日野町10-17
 【氏名】 米谷 宣宏
【特許出願人】
 【識別番号】 000146423
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 【氏名又は名称】 株式会社上野製薬応用研究所
【代理人】
 【識別番号】 100062144
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 葦

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100081422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 光雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100106518

【弁理士】

【氏名又は名称】 松谷 道子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702182

【ブルーフの要否】 要

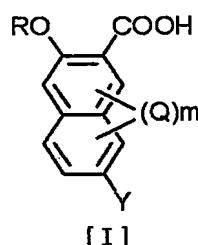
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電荷制御剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 [I] で表されるナフトール誘導体およびその塩類からなる電荷制御剤。

【化1】



[式中Yは、エステル化されたカルボキシル基および式 $-(CONH)_n-X$ （式中Xは、分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基および共役二重結合を有する複素環基からなる群から選択される基、nは、1または2の整数を示す）からなる群から選択される基、

Rは、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基およびアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基、

Qは、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基およびアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基およびスルホ基からなる群から選択される基、

mは、0～3の整数を示す。]

【請求項2】 Yが式 $-(CONH)_n-X$ で表わされ、nが1、Xが炭素数8～18のアルキル基である請求項1記載の電荷制御剤。

【請求項3】 帯電量が負の値を示し、かつその絶対値が $10.0\mu C/g$ 以上である、請求項1記載の電荷制御剤。

【請求項4】 少なくとも定着用樹脂および着色剤を含有し、一般式 [I]

で表わされるナフトール誘導体またはその塩類からなる電荷制御剤を含む電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナフトール誘導体からなる負電荷制御剤に関する。本発明はさらにこの電荷制御剤を含有する電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

複写機等の電子写真プロセスにおいて使用される現像剤として、キャリアとトナーとから成る二成分系現像剤、およびキャリアを必要としない一成分系現像剤が知られている。いずれの現像剤においても、用いられるトナーとしては、従来から、定着用樹脂中に顔料、染料などの着色剤を分散させた微粉体が使用されている。

【0003】

このトナーの重要な特性の一つに、摩擦帶電性が挙げられる。すなわち、キャリアや帶電付与部材などとの接触によって、正または負の適正なレベルの帶電量を生じること、およびその帶電量が連続使用時や悪環境下においても安定していることが、特にトナーに要求される性能である。トナーの主成分である定着用樹脂自体も通常摩擦帶電性を有するものが用いられるが、その帶電量は十分でないため、現像によって得られる画像はかぶり易く、不鮮明なものとなる。そこで、トナーにさらに摩擦帶電性を付与するために、電荷制御剤と呼ばれる物質を添加し、適正な帶電量を有するように調整するのが一般的である。

【0004】

電子写真用トナーの電荷制御剤としては、一般に、正帶電性のニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、負帶電性の含金属モノアゾ染料、サリチル酸金属錯体、銅フタロシアニン顔料等が知られ、実用化されている。

【0005】

これらの電荷制御剤、特に負帶電性の電荷制御剤は、電荷付与能力は高いものの

、染料、顔料等を主体としているため、その特性上、強い着色力を有し、カラートナーには適さないものであった。

【0006】

また、金属錯体であるため、樹脂中への分散性や相溶性が悪く、得られるトナーの帶電量が均一でなかったり、トナーから離脱してキャリアや現像スリーブを汚染しやすく、このようなトナーを用いると、連続複写時に帶電量が低下し、画像濃度の低下を引き起こしやすいという欠点を有していた。

【0007】

さらに、金属錯体などの含金属化合物であるため、その複雑な構造上コストが高く、また、クロム等の金属を含むため人体や環境への影響が問題とされ、金属を含まないメタルフリーの電荷制御剤の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決するために、優れた負帯電性を有し、定着用樹脂中の分散性および相溶性が良好であり、カラートナーへの適用も可能であり、人体や環境にも安全な電荷制御剤を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、トナー粒子が短時間で均一に帯電し、経時的にも安定した帶電量を有し、画像濃度が高く、かぶりの無い高品質の画像が得られる電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0010】

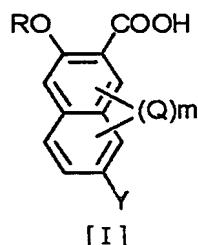
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸を出発物質としたナフトール誘導体を合成し、その物性等について評価したところ、優れた負帯電性能を有しており、電子写真用トナーの電荷制御剤に適していることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

すなわち、本発明は、一般式 [I]

【化2】



[式中Yは、エステル化されたカルボキシル基および式-(C O N H)_n-X（式中Xは、分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基および共役二重結合を有する複素環基からなる群から選択される基、nは、1または2の整数を示す）からなる群から選択される基、

Rは、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基およびアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基、

Qは、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基およびアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基およびスルホ基からなる群から選択される基、

mは、0～3の整数を示す。]

で表されるナフトール誘導体およびその塩類からなる電荷制御剤に関する。

【0012】

上記式中、Yのエステル化されたカルボキシル基としては、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基等）、フェノキシカルボニル基またはフェナシルオキシカルボニル基が挙げられ、これらの基に含まれる芳香族基は置換基を有していてもよい。

【0013】

また基Xとしては、分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、ラウリル、ステアリル等、炭素原子数2～6のアルケニル基、例えばビニル、アリル、プロピレニル、ブチレニル、ペンチレニル、ヘキシレニル等、置換基を有していてもよい芳香族基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、アントラキノリル基、ピレニル基、または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、例えばベンズイミダゾロニル基、カルバゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、チオフリル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、キノリニル基などが例示される。

【0014】

これらの基の置換基としては、例えばハロゲン原子、ハロゲン化低級アルキル基、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基（例えばメトキシ基）、シアノ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、フリル基、アミノ基、トルイジルアミノ基、トリアジルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、スルホ基、水酸基、エステル化されたカルボキシル基（例えばアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基）、アミド化されたカルボキシル基（例えばフェニルアミノカルボニル基）、アルキルアミノスルホニル基、アリール基を有することのある炭素数2～6のアルケニル基等が挙げられる。

【0015】

これらの置換基が、芳香環を含む場合には、その環上にさらに1個以上の別の置換基、例えばハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、シアノ基などを有していてもよい。

【0016】

なお、本明細書において、「低級」とは、炭素原子数が1～6であるものを示す。

「芳香族基」は6員の単環または縮合環であって、縮合環の環数4までの芳香族基を示す。「共役二重結合を有する複素環基」は1以上のN、SまたはOを含み

、共役二重結合を有する5員乃至6員の単環または複素環である複素環基。複素環を形成する場合は、環数6までのものとする。

【0017】

一般式【I】で表されるナフトール誘導体のナフタレン環は、置換基としてQを有していてもよい。Qは任意に、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基およびアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基およびスルホ基からなる群から選択される。

【0018】

置換基の数は、通常0であるが3個まで有してもよい。

【0019】

Rは水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよく、置換基を有していてもよいアルキル基およびアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される。Rの置換基としては、例えばハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基が挙げられる。

【0020】

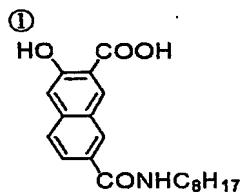
一般式【I】で表わされるナフトール誘導体の塩としては、これに限定されないが、例えばナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が例示される。

【0021】

本発明におけるナフトール誘導体の帯電量を後述するブローオフ法によって測定した結果、帯電量が負の値を示し、かつその絶対値が $10.0 \mu C/g$ 以上、好ましくは $50.0 \mu C/g$ 以上と高い帯電量を示すものであった。本発明におけるナフトール誘導体としては、Yが式-(CONH)_n-Xで表わされ、nが1、Xが炭素原子数8～18のアルキル基であるものが好ましく、中でも以下の化合物が特に好ましい。

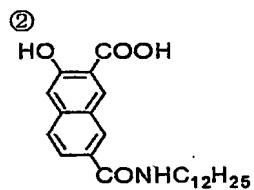
【0022】

【化3】



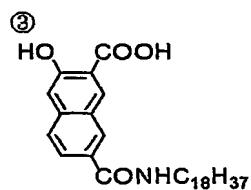
【0023】

【化4】



【0024】

【化5】



【0025】

上記ナフトール誘導体は、以下の方法によって製造することができる。

まず、WO98/17621（特願平10-519205）に記載の方法、即ち
2-ナフトールカリウムと二酸化炭素を反応させ、酸析分離後、必要により精製
することにより2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸を得る。

【0026】

次いで、得られた2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸をN, N-ジメチルホルムアミドなどの溶媒中で、ヨウ化メチルと反応させることにより2

—ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸の3位メチルエステル体を得る。

【0027】

これをキシレン、スルホラン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で塩化チオニルなどと反応させて酸クロリドを得、得られた酸クロリドを所定のアルキルアミンと反応させることにより2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸の3位メチルエステル、6位アルキルアミド体を得る。

【0028】

さらにこれを、水性アルコール溶媒中で水酸化ナトリウムなどの塩基と反応させ、反応液を塩酸などにより中和した後、析出物をろ過、洗浄、乾燥することにより、目的とする2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸の6位アルキルアミド体を得ることができる。

【0029】

本発明のナフトール誘導体からなる電荷制御剤は高い帶電特性を有すると共に樹脂との相溶性に優れ、樹脂中に均一に分散するものである。また白色あるいは淡色を呈し、着色剤自体の色調を阻害しないものである。

【0030】

さらに合成方法が、簡易であるため低コストで得ることができ、また金属を含まないため人体や環境にも安全である。したがって、電子写真用トナー等の電荷制御剤、特に負帯電性の電荷制御剤として優れた性能を示すものである。

【0031】

次に、本発明の電荷制御剤を含む電子写真用トナーについて説明する。本発明の電荷制御剤は、一成分現像剤、二成分現像剤いずれを製造する際にも好適に用いられる。電子写真用トナーは通常、定着用樹脂中に着色剤、電荷制御剤などの添加剤を分散させて製造される。本発明のトナーは、電荷制御剤として上記に示したナフトール誘導体を用いることの他は、従来のトナーと同様にして調製することができる。

【0032】

定着用樹脂としては、例えばスチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-

アクリル系共重合体、ステレンーメタクリル酸エステル共重合体、ステレンーポリピレン共重合体、ステレンーブタジエン共重合体、ステレンマレイン酸共重合体、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を単独または混合して使用することができる。

【0033】

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、クロムイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ビスアゾ系染顔料等を挙げることができる。着色剤としては、トナーの目的とする色に応じて選択すればよい。

【0034】

着色剤の添加量は、定着用樹脂100重量部に対して1～20重量部、特に2～10重量部であるのが好ましい。

【0035】

電荷制御剤としては、一般式【I】で表されるナフトール誘導体が用いられ、その添加量は、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、特に0.1～5重量部が好ましい。電荷制御剤の添加量が0.1重量部を下回ると、帶電性付与効果が十分に発現されず、また10重量部を上回ると、トナーの品質が低下する傾向がある。

【0036】

なお、電荷制御剤としては、一般式【I】で表されるナフトール誘導体とともに、公知の他の電荷制御剤、例えば、含金属モノアゾ染料、サリチル酸金属錯体および銅フタロシアニン顔料等を併用してもよい。

【0037】

その他、トナーの定着性や流動性を向上させるため、低分子量オレフィン重合体や微粉末シリカ等の添加剤を含有せしめてよい。さらに、本発明の電子写真用トナーは、本発明の目的に反しない限り、電子写真用トナーへ添加することが従来知られているいかなる成分を含有させてもよい。

【0038】

トナー粒子径は、特に限定されないが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがよい。

【0039】

本発明の電子写真用トナーは、従来公知のいかなる方法で製造してもよい。具体的にはこれに限定されないが、上記の各成分を乾式ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等によって均質に予備混練して得られた混合物を、例えばバンパリーミキサー、ロール、一軸または二軸の押出混練機等の混練装置を用いて均一に溶融混練した後、得られた混練物を冷却して粉碎し、必要に応じて分級することで製造される。この他に重合法、マイクロカプセル重合法、スプレードライ法等、公知の方法で製造することができる。

【0040】

本発明の電荷制御剤は、樹脂との相溶性に優れるため、他の成分とともに樹脂中に内添し、溶融混練するのがよいが、定着用樹脂、着色剤よりなる微粒子の表面近傍に機械的衝撃により固着または埋設させてもよい。

【0041】

本発明の電荷制御剤を用いた電子写真用トナーは、短時間で均一に帯電し、経時的にも安定した帯電量が維持されるため、画像濃度が高くかぶりの無い高品質の画像が得られる。また電荷制御剤による現像スリープ、キャリア等の汚染が回避されるため、連続複写時においても安定した高濃度の画像が得られる。さらに電荷制御剤による色調への影響が少ないため、カラートナーにも使用できる。

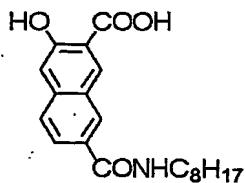
【0042】

【実施例】

実施例1

2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-n-オクチルアミノカルボニルナフタレン

【化6】



【0043】

2-ヒドロキシ-6-ヒドロキシカルボニル-3-メトキシカルボニルナフタレン 17.3 g をテトラヒドロフラン 170 g に懸濁し、N, N-ジメチルホルムアミドを加えた後、塩化チオニル 12.5 g を加えて、50℃にて2時間反応させた。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これにn-オクチルアミン 18.4 g をテトラヒドロフラン 170 g に溶解した溶液を加えて、還流下約15 hr 反応させた。反応後、溶剤を留去し、これにメタノール 150 g を加え、懸濁させた。その後、結晶をろ別し、メタノールおよび水で十分に洗浄した。このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニル-6-n-オクチルアミノカルボニルナフタレン 15.2 g をメタノール 152 g に懸濁し、これに水酸化ナトリウム 5.1 g を水 100 g に溶解した溶液を加えて、70℃で2時間反応した後、カーボン処理を行い、塩酸を用いてpHを2~3に調整した。析出する結晶をろ別し、十分水洗した後、乾燥して白色粉末 14.1 g を得た（分解点：304℃）。赤外線吸収スペクトル（KBr法）を図1に示す。

【0044】

このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニル-6-n-オクチルアミノカルボニルナフタレンの摩擦帶電量を、ブローオフ粉体帶電量測定装置（東芝ケミカル社製TB200型）で、以下の測定条件にて200メッシュ（75 μm）の金網を使用して測定した。その結果、本化合物の摩擦帶電量は -51.9 μC/g であった。

【0045】

<測定条件>

温度 20℃

温度 20%

プローガス (N_2 1.0 Kg/cm²)

プローオフ時間 60秒

フェライトキャリア使用

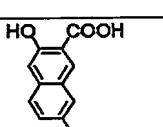
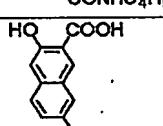
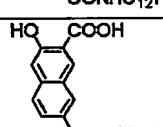
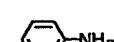
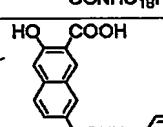
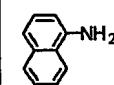
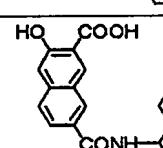
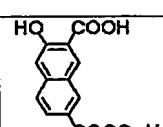
【0046】

実施例2～7

実施例1のn-オクチルアミンを第1表に示すアミンあるいはアルコールに代えることの他は、実施例1と同様にしてナフトール誘導体を合成し、摩擦帶電量および分解点を測定した。結果を表1にまとめた。赤外線吸収スペクトル(KBr法)を図2～図7に示す。

【0047】

【表1】

実施例 No.	アミン・アルコール	ナフトール誘導体の構造	摩擦帶電量 ($\mu\text{C/g}$)	分解点 (°C)
2	n-C ₄ H ₈ NH ₂		-15.3	314
3	n-C ₁₂ H ₂₅ NH ₂		-50.2	310
4	n-C ₁₈ H ₃₇ NH ₂		-51.0	310
5			-29.1	302
6			-13.0	290
7	n-C ₁₆ H ₃₃ OH		-23.6	328

【0048】

【处方例】

本発明のトナー処方例を以下に示す。以下の処方例において「部」とは重量部を意味するものとする。以下の例は例示のためだけに記載するものであり、いかなる意味においても本発明を限定するものではない。

【0049】

[黒色トナー]

スチレンアクリル樹脂100部、カーボンブラック6部、実施例1の化合物2部をボールミルで均一に予備混合した後、加圧ニーダーにより溶融混練する。次いで、混練物を振動ミルで粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して黒色トナーを得る。

ーが得られる。

【0050】

[カラートナー（シアン）]

スチレンアクリル樹脂をポリエステル樹脂に、カーボンブラックをフタロシアニンブルーに変えることの他は、黒色トナーの調製例と同様にして、カラートナー（シアン）が得られる。

【0051】

[カラートナー（イエロー）]

スチレンアクリル樹脂をポリエステル樹脂に、カーボンブラックをハンザイエローに変えることの他は、黒色トナーの調製例と同様にして、カラートナー（イエロー）が得られる。

【0052】

[カラートナー（マゼンダ）]

スチレンアクリル樹脂をポリエステル樹脂に、カーボンブラックをローズベンガルに変えることの他は、黒色トナーの調製例と同様にして、カラートナー（マゼンダ）が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

【図2】 実施例2で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

【図3】 実施例3で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

【図4】 実施例4で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

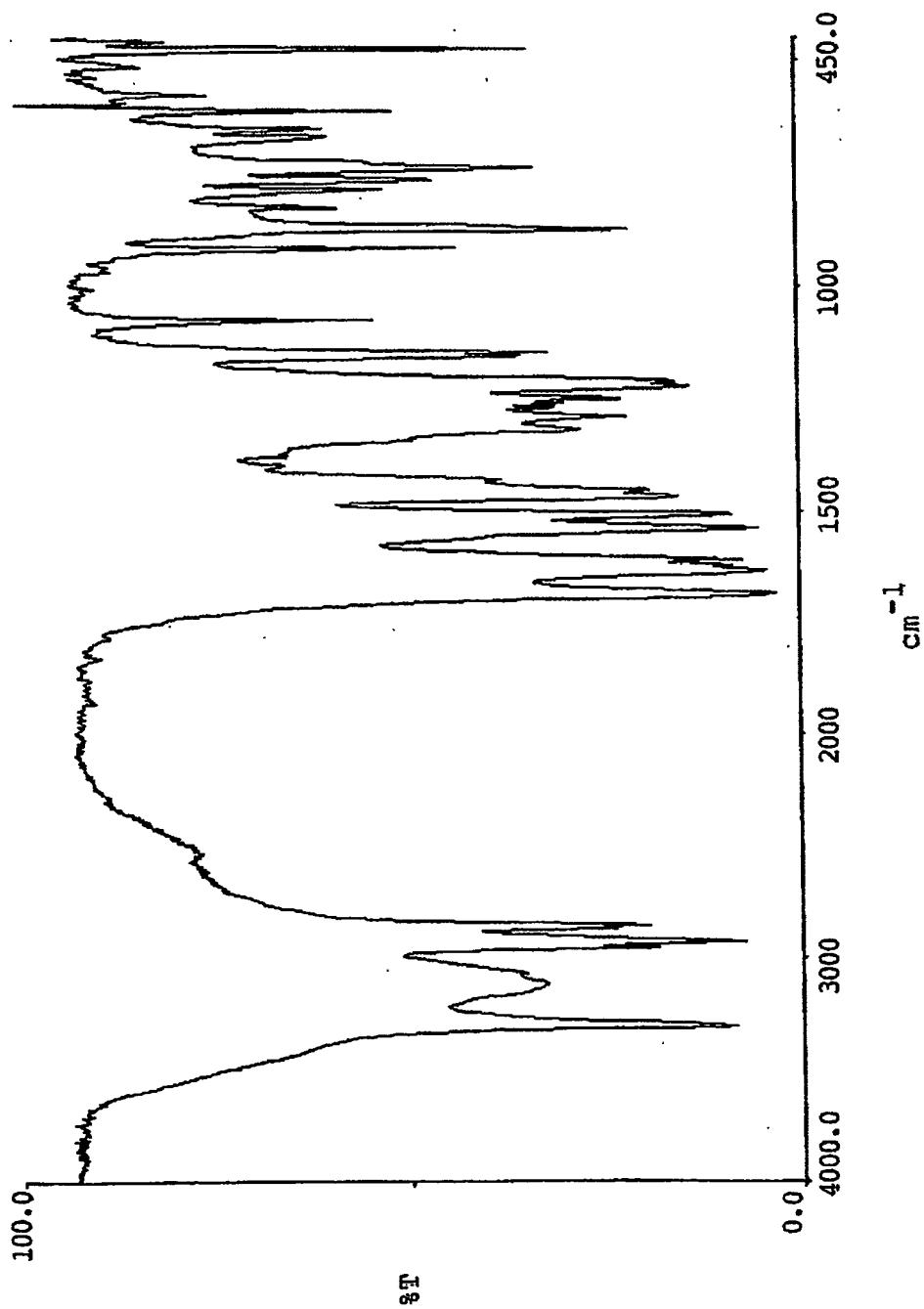
【図5】 実施例5で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

【図6】 実施例6で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）を示すチャートである。

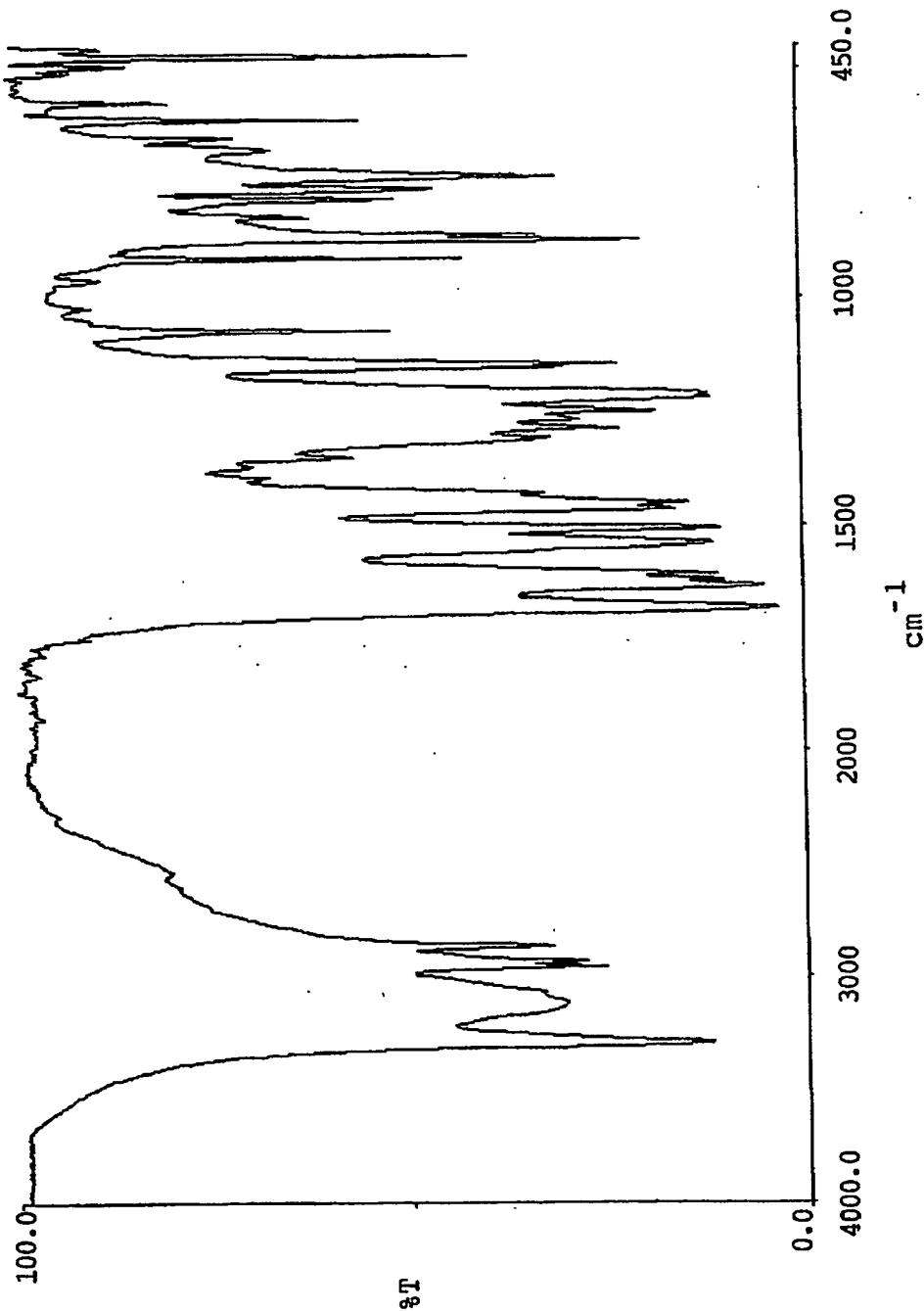
【図7】 実施例7で得たナフトール誘導体の赤外吸収スペクトル（KBr法）
を示すチャートである。

【書類名】 図面

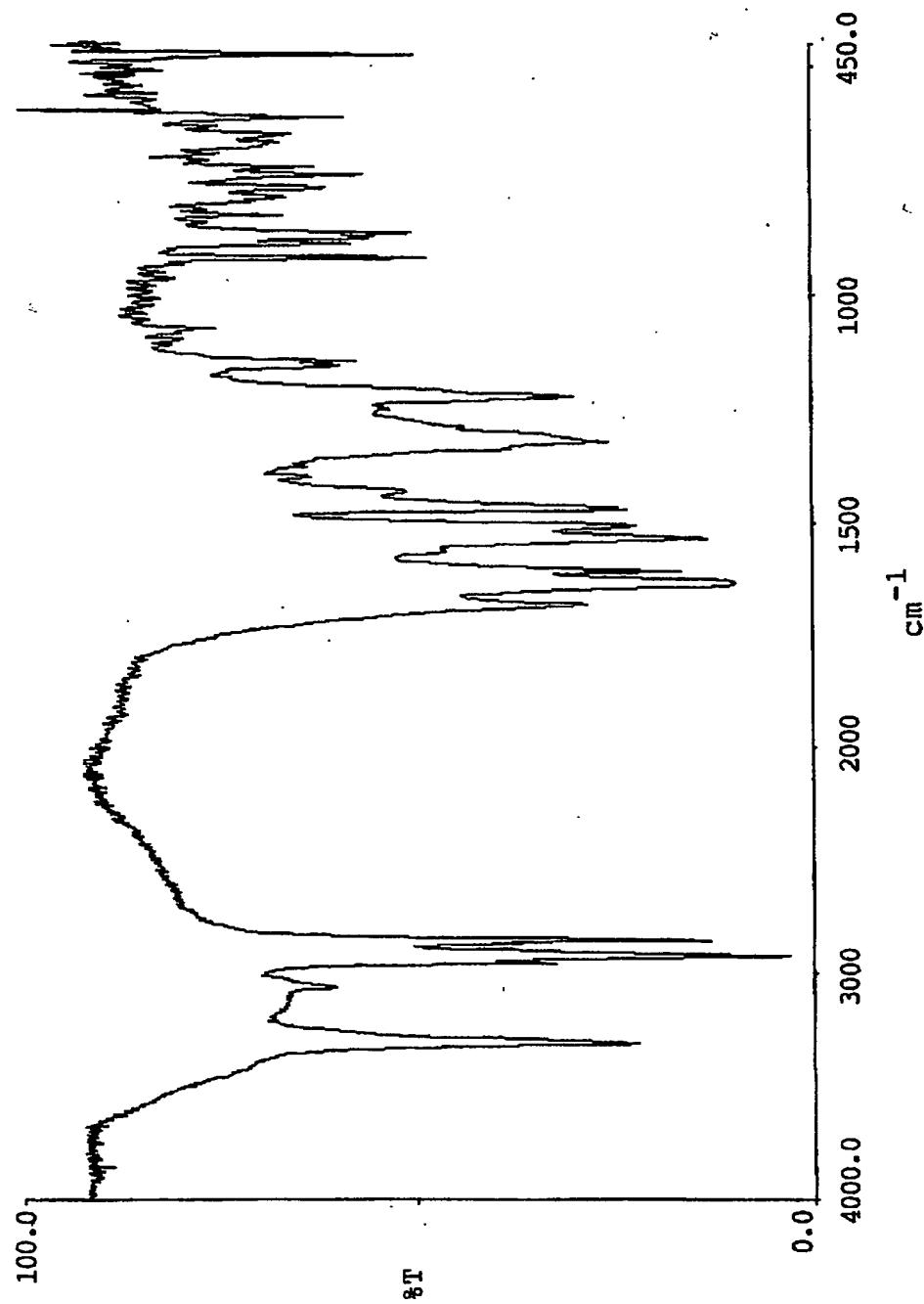
【図1】



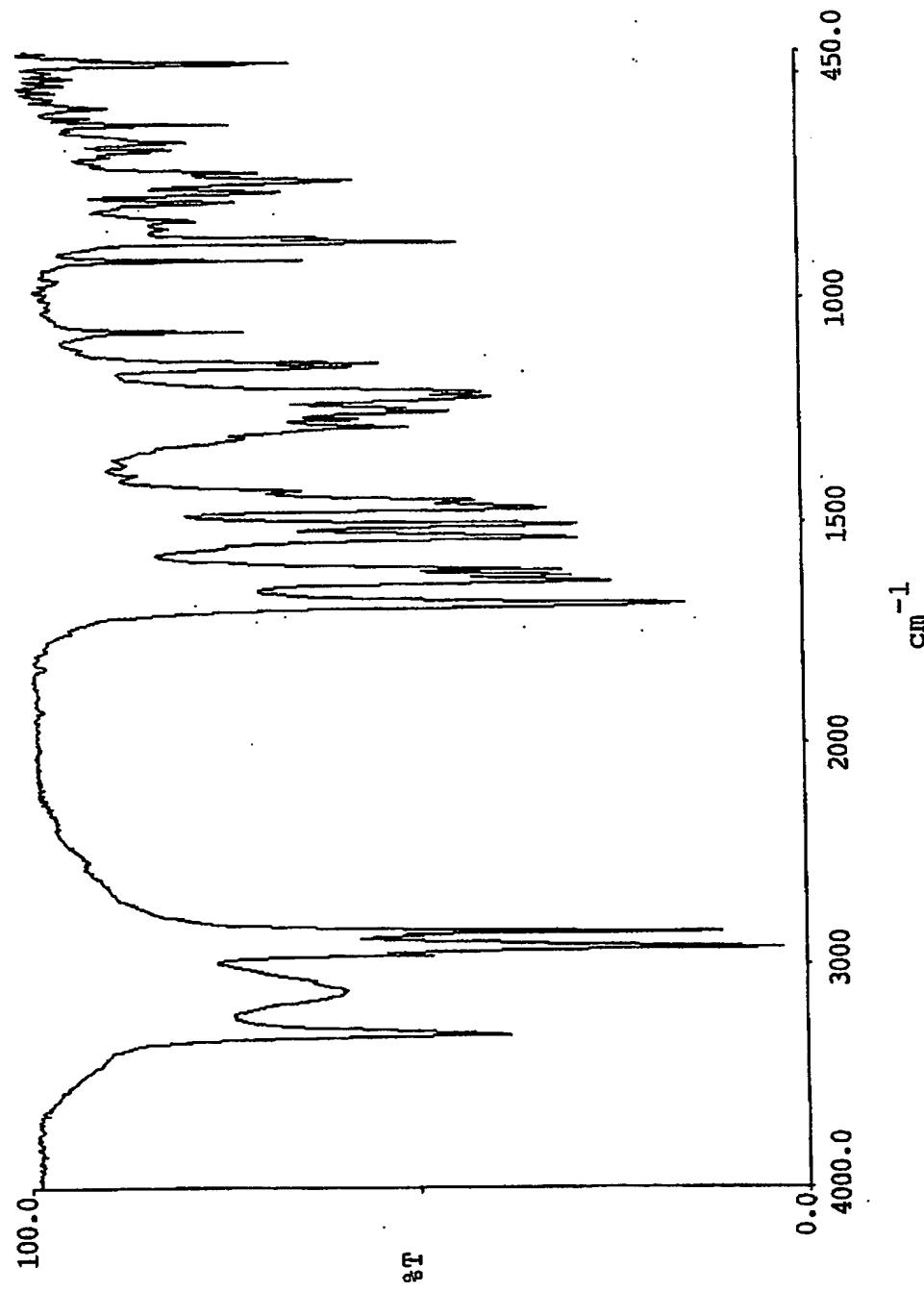
【図2】



【図3】

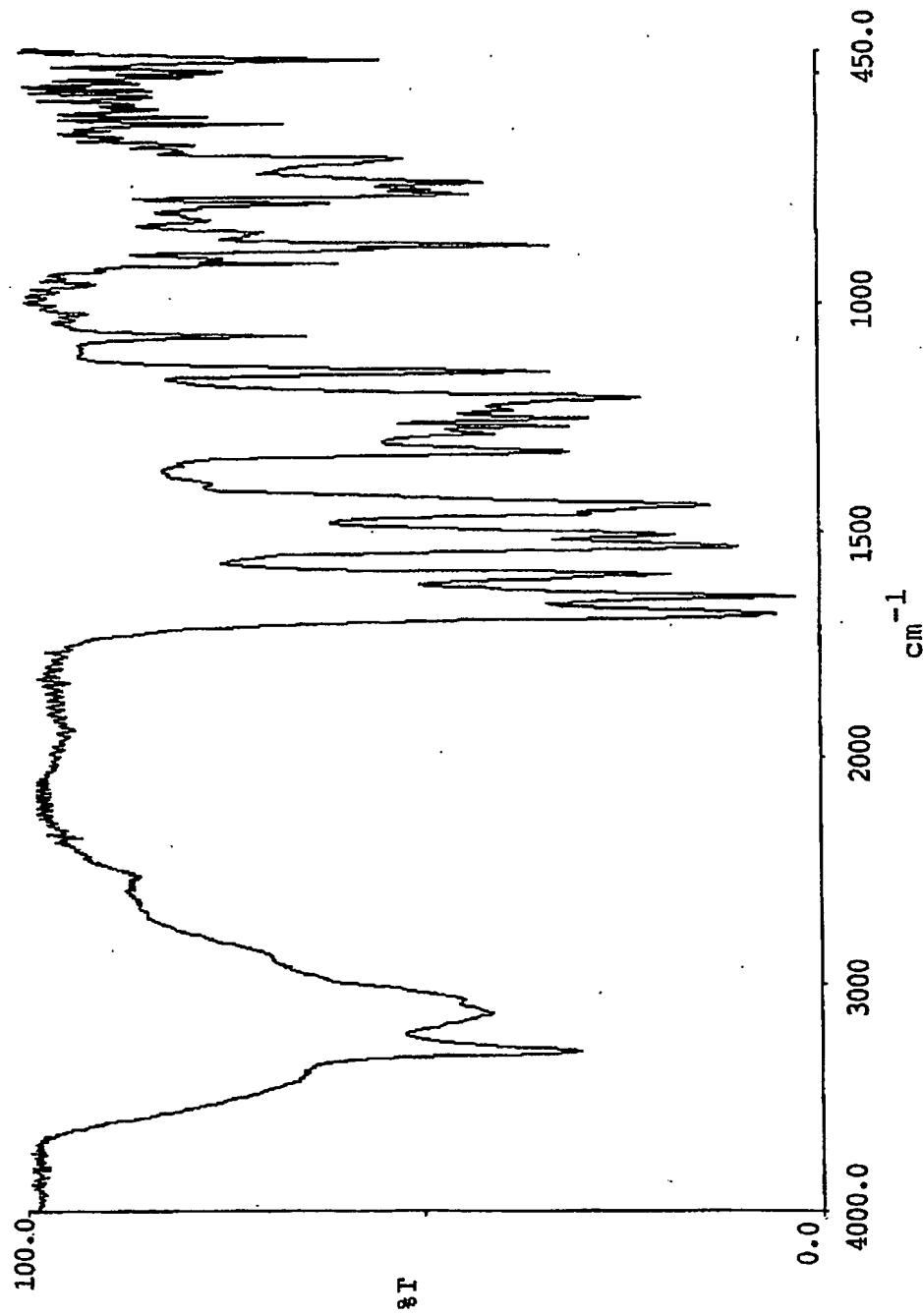


【図4】



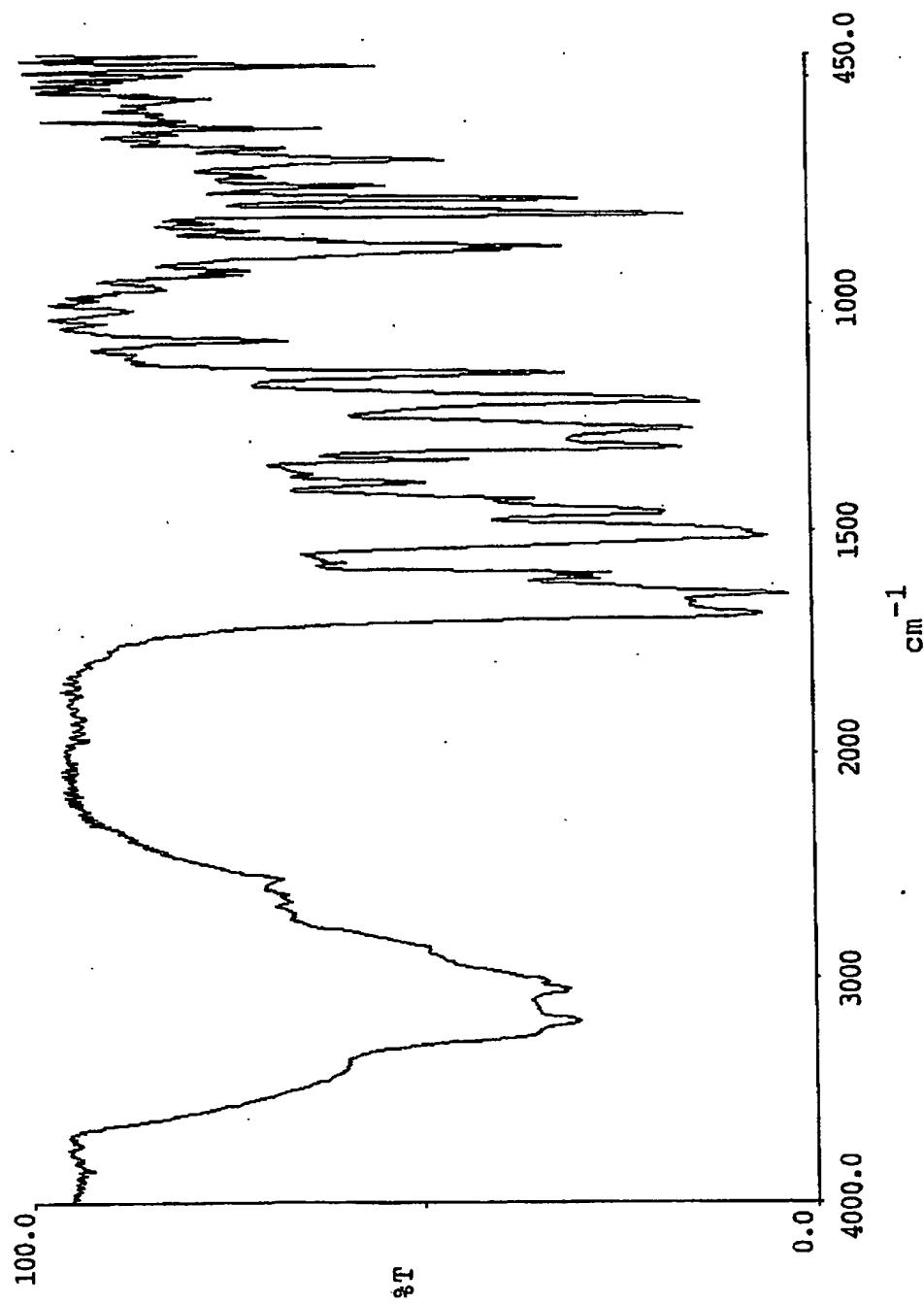
特2002-126540

【図5】



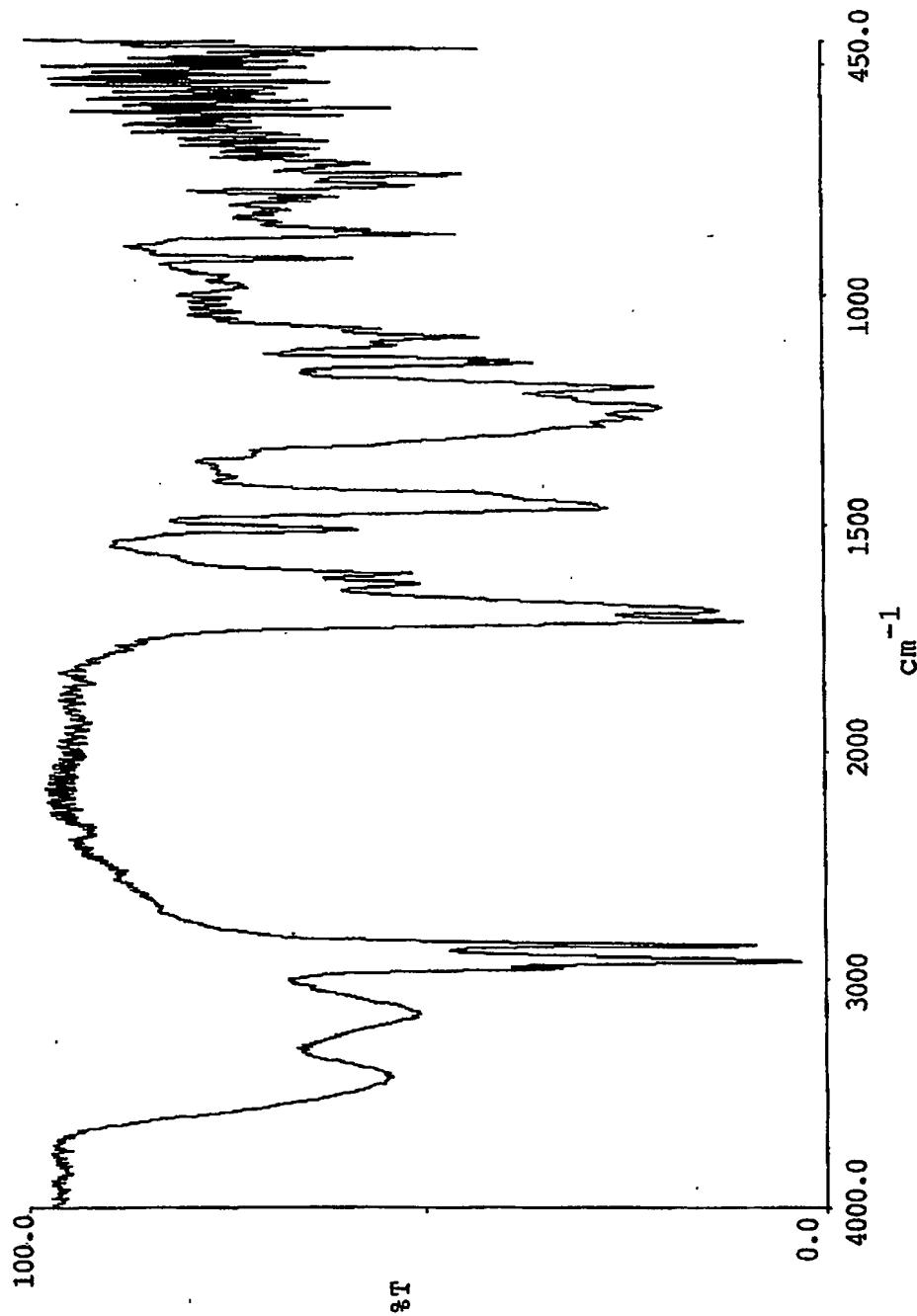
特2002-126540

【図6】



特2002-126540

【図7】



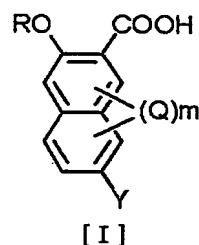
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた負帯電性を有し、定着用樹脂中への分散性および相溶性が良好で、カラートナーへ用いることもでき、かつ安全な電荷制御剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔I〕で表されるナフトール誘導体およびその塩類からなる電荷制御剤、および該電荷制御剤を含有する電子写真用トナーを提供する。

【化1】



【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000146423]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
氏 名 株式会社上野製薬応用研究所